

Sveučilište u Zagrebu
Fakultet strojarstva i brodogradnje

DIPLOMSKI RAD

Krešimir Bujas

Zagreb, 2010.

Sveučilište u Zagrebu
Fakultet strojarstva i brodogradnje

DIPLOMSKI RAD

**UTJECAJ KOLIČINE ADITIVA NA GUSTOĆU Al_2O_3
KERAMIKE**

Mentor:

Prof. dr. sc. Lidija Ćurković

Krešimir Bujas

Zagreb, 2010.

Izjava i zahvala

Izjavljujem da sam diplomski rad na temu "Utjecaj količine aditiva na gustoću Al_2O_3 keramike" izradio samostalno koristeći navedenu literaturu i znanje stečeno tijekom studija.

Stručnu pomoć u odabiru literature, definiranju postupaka te korisnim savjetima prilikom izrade diplomskog rada pružili su mi mentorica Prof. dr. sc. Lidija Ćurković i dipl. ing. kemije Marijo Lalić.

Zahvaljujem se mojim roditeljima Draganu i Boženi, bratu Tomislavu i zaručnici Ivani na velikom strpljenju, odricanju i potpori koju su mi pružili tijekom mog školovanja i studiranja.

Posebno bih se zahvalio svim prijateljima i kolegama koji su na bilo koji način pridonijeli mom uspješnom završetku studija.

Sažetak

U radu je prikazan utjecaj Darvana kao disperzanta i spinela (MgAl_2O_4) kao pomoćnog sredstva za sinteriranje na reološke parametre Al_2O_3 suspenzije. Pripravljene su 70 %-tne Al_2O_3 suspenzije sa sadržajem Darvana od 0,2, 0,3 i 0,4% u prvom nizu eksperimenata i sa sadržajem Darvana od 0,2, 0,3 i 0,4% uz konstantni udjel spinela od 0.08% u drugom nizu eksperimenata.

Određena je gustoća sirovaca mjerenjem njihove mase i volumena. Sirovci su potom sinterirani u električnoj peći na temperaturi od 1650 °C uz postepeno grijanje i hlađenje. Sinteranim uzorcima Al_2O_3 keramike određena je gustoća mjerenjem njihove mase i volumena, te mjerenjem živinim porozimetrom.

Najveću gustoću sirovca ima uzorak dobiven iz suspenzije koja sadrži 0,2% Darvana i 0,4% spinela. Spinel ne utječe značajno na gustoću sirovaca. Porastom udjela Darvana raste gustoća sirovaca.

Sadržaj

Popis slika	i
Popis tablica	iii
Popis oznaka i mjernih jedinica	iv
1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	3
2.1. Tehnička keramika	3
2.2. Podjela tehničke keramike	4
2.3. Općenito o aluminij oksidnoj keramici (Al_2O_3)	6
2.4. Postupci oblikovanja keramike	9
2.4.1. Sirovine i aditivi	9
2.4.2. Priprava mase za oblikovanje	12
2.4.3. Oblikovanje	12
2.4.3.1. Prešanje	15
2.4.3.2. Plastično oblikovanje	16
2.5. Općenito o sinteriranju	18
2.5.1. Sinteriranje i mikrostruktura	21
2.5.2. Sinteriranje u krutoj fazi	23
2.6. Određivanje gustoće živinim porozimetrom	25
3. EKSPERIMENTALNI DIO	27
3.1. Priprava suspenzija	27
3.2. Određivanje gustoće sirovca i sinteriranih uzoraka Al_2O_3 keramike	31
3.2.1. Sinteriranje uzoraka Al_2O_3 keramike	35

4. ZAKLJUČAK	46
5. POPIS LITERATURE	47

Popis slika

Slika 2.1	Mikrostruktura sitnozrnate aluminij oksidne keramike [19].	8
Slika 2.2	Mikrostruktura grubokristalne aluminij oksidne keramike [19].	8
Slika 2.3	Utjecajni elementi na mikrostrukturu (svojstva) keramike [19].	9
Slika 2.4	Grubozrnati Al_2O_3 [19].	10
Slika 2.5	Finozrnati Al_2O_3 [19].	10
Slika 2.6	Granule Al_2O_3 za prešanje [19].	12
Slika 2.7	Zgušnjavanje mase oblikovanjem za daljnju obradu (sinteriranje [21]).	13
Slika 2.8	Suho prešanje [19].	15
Slika 2.9	Izostatičko prešanje s područjima različitog zgušnjavanja [19].	16
Slika 2.10	Ekstrudiranje [19].	17
Slika 2.11	Lijevanje tankih folija [19].	17
Slika 2.12	Rast zrna tijekom procesa sinteriranja [19].	19
Slika 2.13	Stvaranje "vrata" na mjestu kontakta između čestica [22].	20
Slika 2.14	Sinteriranje u krutoj fazi [23]	22
Slika 2.15	Sinteriranje u tekućoj fazi [23]	22
Slika 2.16	Shematski prikaz dva moguća načina kojima čestice uslijed sinteriranja mogu sniziti svoju energiju: a) zgušnjavanje, b) okrupnjavanje [23].	23
Slika 3.1.a	Određivanje masenog udjela pojedinih elemenata u suspenziji	28
Slika 3.1.b	Određivanje masenog udjela pojedinih elemenata u suspenziji	28
Slika 3.2.a	Planetarni kuglični mlin (Pulverisette 6, Fritsch, Germany).	29
Slika 3.2.b	Planetarni kuglični mlin (Pulverisette 6, Fritsch, Germany).	29
Slika 3.3	Uklanjanje mjehurića zraka u eksikatoru.	29
Slika 3.4	Uklanjanje mjehurića zraka u ultrazvučnoj kupelji.	30

Slika 3.5	Mjerenje pH vrijednosti suspenzije.	30
Slika 3.6	Lijevanje u gipsani kalup	31
Slika 3.7	Uzorci u obliku krnjih stožaca.	31
Slika 3.8	Pomična mjerka korištena za određivanje dimenzija uzoraka.	32
Slika 3.9.	Grafički prikaz gustoće Al_2O_3 sirovaca uzoraka	35
Slika 3.10	Grafički prikaz izmjerene gustoće (mjerenjem mase i dimenzija) sinteriranih uzoraka Al_2O_3 keramike.	38
Slika 3.11.	Porozimetar Carlo Erba 2000WS	39
Slika 3.12.	Grafički prikaz gustoće sinteriranih uzoraka Al_2O_3 keramike izmjerene živinim porozimetrom.	40

Popis tablica

Tablica 2.1	Tijek proizvodnje keramičkih materijala [19].	11
Tablica 2.2	Dobre i loše strane uobičajenih postupaka oblikovanja [19].	14
Tablica 2.3	Skupljanje nekih keramičkih materijala [19].	19
Tablica 2.4	Tipične temperature sinteriranja keramičkih materijala [19].	20
Tablica 2.5	Željena mikrostruktura obzirom na tražena svojstva [23].	21
Tablica 3.1	Sastav prve grupe pripremljenih suspenzija iskazan u masenim udjelima (w, %).	27
Tablica 3.2	Sastav druge grupe pripremljenih suspenzija sa spinelom iskazan u masenim udjelima (w, %).	28
Tablica 3.3.	Izmjerene vrijednosti dimenzija Al_2O_3 sirovaca oblikovanih postupkom lijevanja.	33
Tablica 3.4.	Vrijednosti volumena, mase i gustoće Al_2O_3 sirovaca oblikovanih postupkom lijevanja	34
Tablica 3.5.	Izmjerene dimenzije uzoraka Al_2O_3 keramike oblikovane postupkom lijevanja nakon sinteriranja.	36
Tablica 3.6.	Vrijednosti volumena, mase i gustoće sinteriranih uzoraka Al_2O_3 keramike oblikovane postupkom lijevanja.	37
Tablica 3.7.	Rezultati dobiveni živinim porozimetrom	39
Tablica 3.8.	Usporedba vrijednosti gustoće sinteriranih uzoraka Al_2O_3 keramike dobivenih mjerenjem njihove mase i dimenzija, te vrijednosti gustoće dobivene mjerenjem živinim porozimetrom.	40
Tablica 3.9.	Skupljanje uzoraka uslijed sinteriranja po promjeru gornje baze.	42
Tablica 3.10	Skupljanje uzoraka uslijed sinteriranja po promjeru donje baze.	43
Tablica 3.11	Skupljanje uzoraka uslijed sinteriranja po visini krnjeg stošca.	43
Tablica 3.12	Gubitak mase uzoraka Al_2O_3 keramike oblikovanih postupkom lijevanja.	44

Popis oznaka i mjernih jedinica

F	opća sila [N]
A	površina (ploče) [mm ²]
U	brzina gibanja (sloja fluida) [m/s]
h	razmak između ploča (visina) [mm]
μ	dinamički koeficijent viskoznosti [Pas]
τ	smično naprezanje [Pa]
ν	kinematički koeficijent viskoznosti [m ² /s]
Φ	fluidnost [1/Pas]
η	viskoznost [mPas]
t	vrijeme [s]
w	maseni udjel [%]
γ	brzina smicanja [s ⁻¹]
T	temperatura [°C]
k	koeficijent konzistencije-pokazatelj viskoznosti
n	indeks tečenja (eksponent brzine smične brzine)
τ_0	granica tečenja koja označava minimalno smično naprezanje da bi došlo do tečenja fluida [Pa]
ρ	oznaka za plastičnu viskoznost
R	koeficijent korelacije

1. UVOD

U zadnje vrijeme u istraživanjima velika se pažnja posvećuje razumijevanju koloidnih otopina (suspenzija) jer upravo razumijevanje koloidnih otopina, u tehnologijama kao što su lijevanje suspenzija (*slip casting*), lijevanje folija (*tape casting*), centrifugalno lijevanjem (*centrifugal casting*), injekcijsko prešanje (*injection moulding*) i prevlačenje uranjanjem (*dip coating*), igra ključnu ulogu u proizvodnji keramičkih proizvoda sa poboljšanim svojstvima. U svim spomenutim tehnologijama poznavanje i razumijevanje kako gustoća utječe na suspenzije je izuzetno bitno u procesu oblikovanja keramičkih proizvoda odnosno procesu optimiranja svojstava sirovca [1,2].

Svojstva keramičkih proizvoda ovise o veličini čestica keramičkog praha. Kad su čestice manje postiže se veći stupanj sinteriranja a time i bolja svojstva keramičkog proizvoda. S druge strane visoka koncentracija suspenzije kao i čestice malih dimenzija ($<1\mu m$) znatno doprinose porastu viskoznosti kao posljedica pojačanih interakcija među česticama [3]. Riječ je o van der Walsovim privlačim silama koje vladaju među česticama uslijed kojih dolazi do aglomeracije čestica što ima negativan učinak na proces lijevanja u kalup.

Keramička industrija ima veliku potrebu za novim i učinkovitijim disperzantima te se velik broj istraživanje provodi u smjeru ispitivanja utjecaja pojedinih vrsta i količine aditiva na gustoću pojedinih vrsta keramičkih suspenzija [5,6]. Osim anorganskih disperzanata, koji su se donedavno u velikoj mjeri koristili, sve veću primjenu imaju polielektroliti koji osim što su stabilniji, efikasniji, bolji su i u kontroli tiksotropnosti. Njihovo djelovanje temelji se i na elektrostatičkoj i na steričkoj stabilizaciji [7-9]. Stabilizacija služi sprečavanju agregacije koloidnih čestica. Mehanizam djelovanja polielektrolita već je duže vrijeme poznat i bio je predmet istraživanja brojnih radova [10]. Do sada je ispitan utjecaj različitih vrsta polielektrolita kao što su PAA, PMAA itd. na stabilizaciju aluminij oksidnih, titan oksidnih, cirkonij oksidnih suspenzija [11-13]. Međutim, utjecaj APMA-a (amonij polimetakrilat) nije ispitan za 70 %-tnu aluminij oksidnu suspenziju i predmet istraživanja je u ovom radu.

Cilj ovog rada bio je ispitati utjecaj Darvana kao disperzanta i spinela na gustoću, 70%-tne aluminij oksidne suspenzije na osnovu provedenih reoloških mjerenja.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Tehnička keramika

Keramički materijali su anorganski i nemetalni čvrsti spojevi, koji postižu svoja tipična svojstva pod utjecajem visoke temperature ili ponekad pod utjecajem temperature i tlaka. Takvi čvrsti spojevi uključuju barem dva elementa pod uvjetom da je barem jedan od njih nemetal.

Riječ keramika dolazi od grčke riječi (*κεραμος*) *keramos* što znači lončarska roba ili glineno posuđe. Iz toga bi se moglo zaključiti da se od keramike izrađuje samo posuđe. Povijesno gledano to je možda i točno, ali tokom godina razvili su se razni materijali koji se mogu smatrati keramikom. Općenito, keramika je anorganska tvorevina izgrađena od metalnih i nemetalnih elemenata međusobno povezanih ionskim i/ili kovalentnim vezama.

U moderne keramike ubrajaju se glina i ostali mineralni materijali koji se koriste za lončarstvo, zidarstvo i ostakljenje kao i za mnoge materijale koji se ne pojavljuju u prirodi. Klasična keramika ili klasično razumijevanje keramike je uglavnom kao tvrd, krhak izolatorski materijal. U modernu keramiku ubrajaju se neki vrlo žilavi materijali i materijali koji obuhvaćaju široki raspon mehaničkih, toplinskih, električnih, optičkih i magnetskih svojstava. [18]

Tehnička keramika obuhvaća keramičke materijale i proizvode namijenjene za tehničku primjenu. Izuzetno dobra svojstva omogućuju njenu široku primjenu u tehnici. Keramiku je, zahvaljujući njenoj velikoj tvrdoći, moguće primijeniti za obradu čelika i drugih materijala. Zbog svoje velike tvrdoće i otpornosti na trošenje postala je gotovo savršen materijal za strojne dijelove i industrijska postrojenja gdje se javlja veliko trenje. Nove vrste keramičkih materijala su dimenzijski postojane na visokim temperaturama, pa je zbog toga njihova primjena u autoindustriji za dijelove motora sve izglednija.

Iako keramika ima mnoga izuzetno dobra svojstva, njezinu primjenu u tehnici ponekad ograničava mala žilavost, niska otpornost na toplinski umor i niska vlačna čvrstoća.

Na svojstva keramičkih materijala utječe kemijski sastav i njihova mikrostruktura. Ciljanim stvaranjem određenih mikrostruktura mogu se dobiti keramički materijali određenih mehaničkih i fizikalnih svojstava.

Keramički materijali u pravilu se oblikuju pri sobnoj temperaturi iz sirove mase nakon čega se podvrgavaju postupku sinteriranja, pri visokim temperaturama i tlakom, nakon čega postižu svoja konačna svojstva.

2.2. Podjela tehničke keramike

Njemačka keramička industrija dijeli keramiku prema veličini zrna na grubu i finu (sitnozrnatu) keramiku. Gruba keramika ima veličinu zrna od 0,1 mm do 0,2 mm i rabi se u proizvodnji opeka i drugih konvencionalnih vatrostalnih materijala. Fina keramika posjeduje sastavne dijelove mikrostrukture manje od 0,1 mm i u nju se ubraja tehnička keramika, keramika za kuhinjsko posuđe, ukrasna keramika, keramika za sanitarije, zidne i podne pločice, te brusna sredstva na keramičkoj osnovi. Nadalje, tehnička keramika može se podijeliti:

- prema namjeni,
- prema kemijskom sastavu.

Podjela tehničke keramike prema namjeni:

- funkcionalna keramika,
- visokokvalitetna keramika,
- konstrukcijska keramika (inženjerska keramika),
- elektrokeramika,
- rezna keramika,
- biokeramika.

Funkcionalna keramika je visokokvalitetan materijal čija se svojstva koriste u određenu svrhu (npr. keramički dijelovi koji iskazuju posebna električna, magnetska, dielektrična ili optička svojstva).

Visokokvalitetna keramika je visokorazvijen, visokokvalitetan keramički materijal koji je pretežno nemetalan i anorganski te posjeduje određena svrhovita svojstva.

Konstrukcijska keramika (inženjerska keramika) podrazumijeva materijale koji u bilo kojem obliku moraju izdržati mehanička opterećenja (npr. savojna i tlačna).

Elektrokeramika je visokokvalitetna keramika koja se, na temelju svojih specifičnih svojstava, primjenjuje u elektrotehnici i elektronici.

Rezna keramika je visokokvalitetna keramika, koja je zbog svoje otpornosti na trošenje i visoke temperature, prikladna za izradu alata za obradu odvajanjem čestica (tokarenje, bušenje, glodanje).

Biokeramika je visokokvalitetna keramika koja se primjenjuje u medicini, tj. u ljudskom organizmu (za nadomjeske, izradu i popravak tvrdog tkiva, kostiju, zubi itd.).

Prema kemijskom sastavu tehnička keramika se može podijeliti u sljedeće grupe:

- silikatna keramika,
- oksidna keramika,
- neoksidna keramika.

Silikatna keramika je najstarija vrsta keramike. U silikatnu keramiku se ubrajaju: tehnički porculan, steatit, kordijerit, mulit. Glavne sirovine iz kojih se dobivaju su glina i kaolin, glinenci i talk (milovka) koji sadrže silicij. Sinteriranjem dobiva se višefazni izradak koji sadrži kristalnu fazu i visok udio staklene faze (> 20 %) čiji je glavni sastojak silicij oksid (SiO_2). Silikatna keramika je bitno jeftinija i pristupačnija od oksidne i neoksidne keramike zbog relativno niskih temperatura sinteriranja, dobre kontrole procesa i velike dostupnosti prirodne sirovine. Za proizvodnju oksidne i neoksidne keramike nužni su skupi sintetički prašci i visoke temperature sinteriranja [19, 20].

Silikatna keramika ima veliku primjenu u termotehnici, mjernoj i regulacijskoj tehnici, procesnoj tehnici, u tehnici visokog i niskog napona (izolatori, osigurači, katalizatori i kućišta) kao i u izradi elektroinstalacija i vatrostalnih proizvoda.

Pod pojmom **oksidna keramika** podrazumijeva se uglavnom materijal koji se sastoji od jednokomponentnih metalnih oksida ($> 90 \%$) koji su izgrađeni od jedne kristalne faze [19]. Sirovine koje se koriste za dobivanje oksidne keramike uglavnom su dobivene sintetičkim putem i imaju visok stupanj čistoće. Stoga keramički materijali iz skupine oksidne keramike nemaju udio staklene faze ili je taj udio izuzetno nizak. Pri visokim temperaturama sinteriranja ove vrste keramike nastaje vrlo ujednačena mikrostruktura. Zahvaljujući ujednačenoj mikrostrukturi oksidna keramika ima izuzetno dobra svojstva.

Primjeri jednokomponentnog sustava oksidne keramike su aluminij oksid (Al_2O_3), magnezij oksid (MgO), cirkonij oksid (ZrO_2), titan oksid (TiO_2).

Osim jednokomponentnih keramičkih materijala postoje i višekomponentni keramički materijali. Primjeri višekomponentnog sustava oksidne keramike su:

- miješana oksidna keramika (npr. aluminij titanat, olovo cirkonij-titanat),
- kompozitna keramika (npr. aluminij oksid ojačan cirkonij oksidom).

Skupini **neoksidne keramike** pripadaju materijali na temelju spojeva bora, ugljika, dušika i silicija (ovdje se ne ubrajaju ugljični proizvodi od amorfnog grafita) [19]. Najvažniji predstavnici neoksidne keramike jesu: silicij karbid (SiC), silicij nitrid (Si_3N_4), aluminij nitrid (AlN), bor-karbid (B_4C_3) i dr.

2.3. Općenito o aluminij oksidnoj keramici (Al_2O_3)

Aluminij oksidna (Al_2O_3) keramika je najvažniji materijal iz grupe oksidne keramike s obzirom na izuzetno široku primjenu. Najznačajnija svojstva aluminij oksidne keramike su:

- visoka gustoća (obzirom na druge vrste keramika),
- niska žilavost,
- visoka čvrstoća,
- visoka tvrdoća,

- temperaturna stabilnost,
- velika otpornost abrazijskom trošenju,
- dobar električni izolator,
- otpornost prema djelovanju agresivne okoline (osim ograničene otpornosti prema lužinama),
- korozijska postojanost pri povišenim temperaturama,
- niska cijena sirovine.

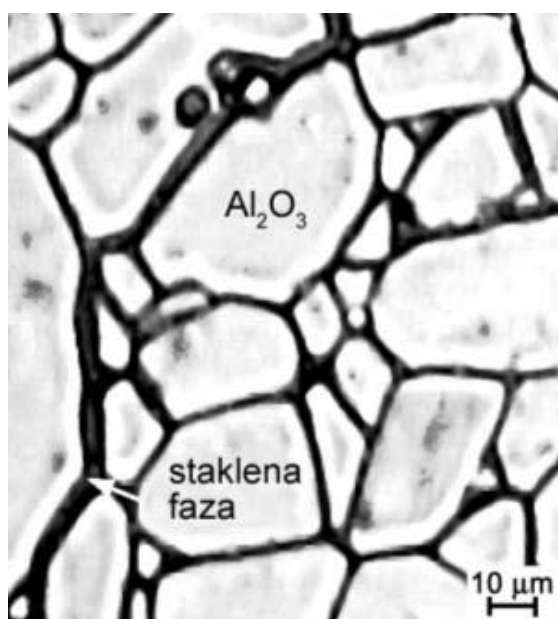
Zbog navedenih svojstava aluminij oksidna keramika primjenjuje se u sljedećim područjima:

- industriji sanitarija za brtvene elemente,
- elektrotehnici za izolacijske dijelove,
- elektronicima za supstrate,
- strojogradnji i izgradnji postrojenja za dijelove otporne na trošenje,
- kemijskoj industriji za dijelove otporne na koroziju, visoke temperature, paru, taline i trosku,
- mjernoj tehnici za zaštitne cijevi termoelemenata za mjerenja pri visokim temperaturama,
- medicini za implantante,
- za visokotemperaturnu primjenu poput sapnica za plamenik i nosače cijevi grijača.

U praksi se najčešće koristi aluminij oksidna keramika s udjelom aluminij oksida u području od 80 % do 99 %. Ovisno o udjelu aluminij oksida, aditiva, nečistoća i procesa sinteriranja mogu se dobiti različite strukture, a time i različita svojstva aluminij oksidne keramike (slika 2.1 i 2.2). Udjel aluminij oksida ne određuje mehanička svojstva jer ona ovise o pripremi praha za proizvodnju keramike.



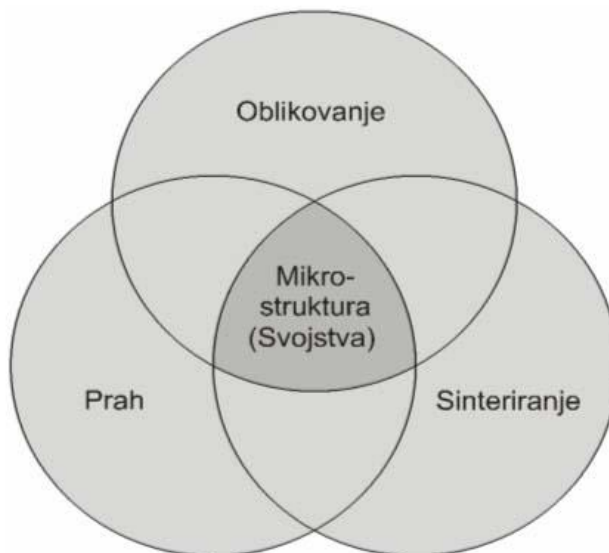
Slika 2.1. Mikrostruktura sitnozrnate aluminij oksidne keramike [19].



Slika 2.2. Mikrostruktura grubokristalne aluminij oksidne keramike [19].

2.4. Postupci proizvodnje keramike

Na slici 2.3 prikazani su elementi koji u procesu proizvodnje utječu na mikrostrukturu a time i na svojstva keramičkog materijala [19].



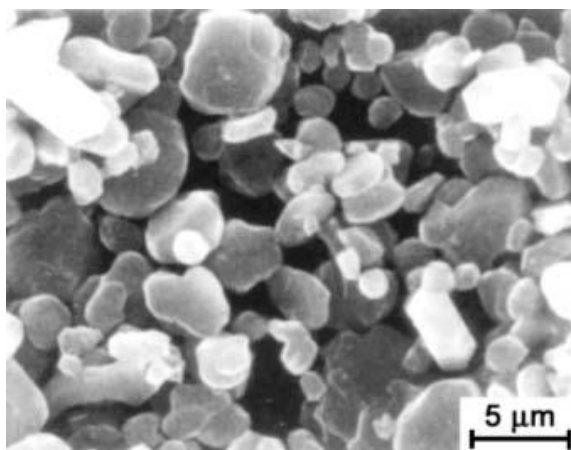
Slika 2.3. Utjecajni elementi na mikrostrukturu (svojstva) keramike [19].

U procesu proizvodnje prah, oblikovanje i proces sinteriranja određuju mikrostrukturu keramičkih materijala a time i njihova svojstva.

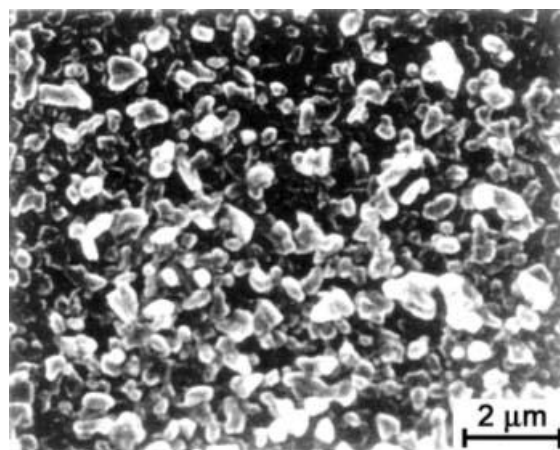
2.4.1. Sirovine i aditivi

Tehnička keramika dobiva se od čistih prirodnih minerala (oksida, nitrída, borida, karbida...) ili kemijskom sintezom elemenata kisika, dušika, ugljika, bora i silicija s metalima, na primjer: aluminijem, cirkonijem, titanom i njihovim legurama [20]. Pri tome su važna sljedeća svojstva:

- vrsta sirovine,
- čistoća,
- veličina zrna (slika 2.4 i 2.5),
- specifična površina,
- vrsta i količina pomoćnih sredstava (aditiva).



Slika 2.4. Grubozrnati Al_2O_3 [19].



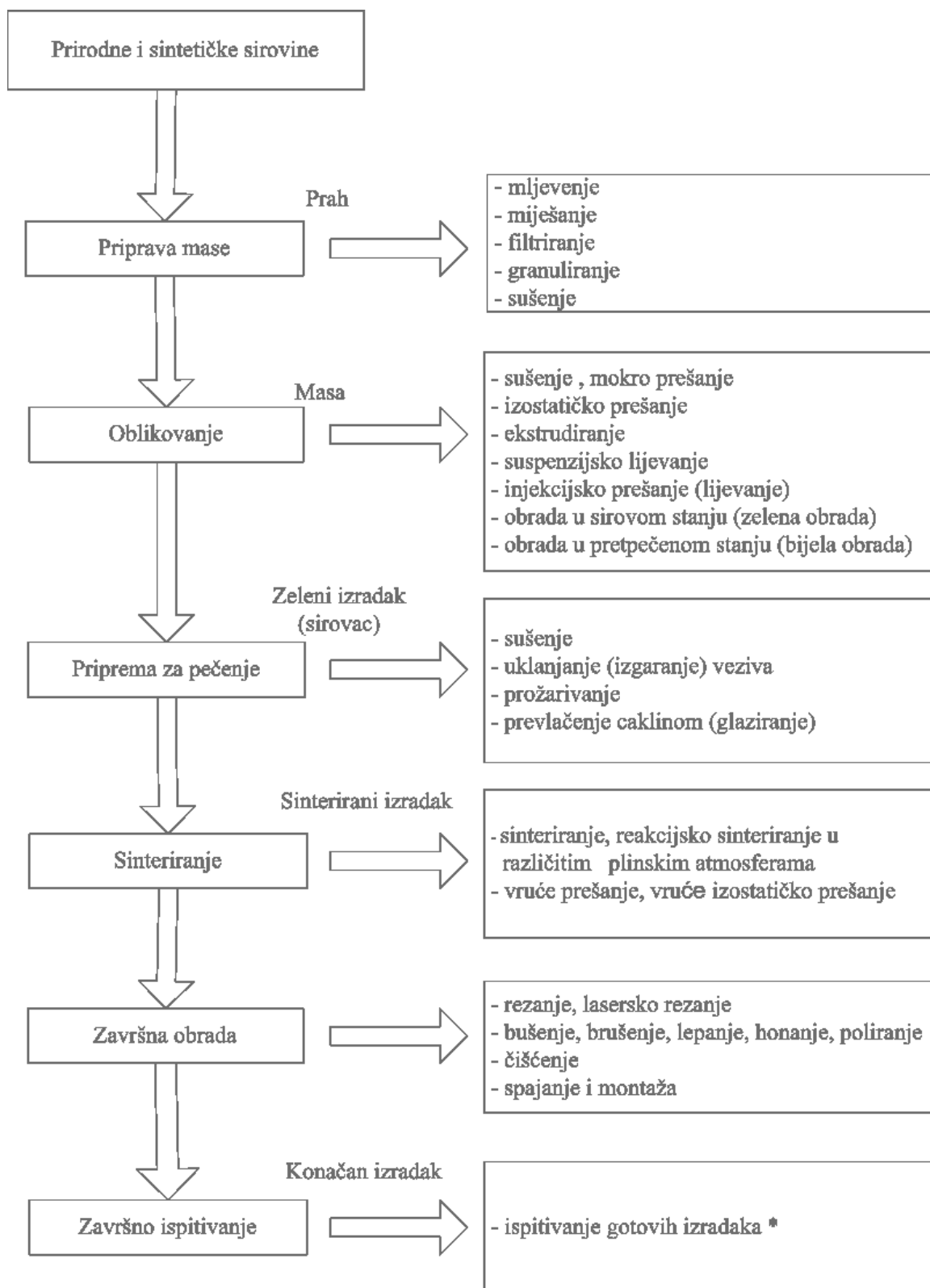
Slika 2.5. Finozrnati Al_2O_3 [19].

Pomoćna sredstva (aditivi) su:

- pomoćna sredstva za oblikovanje (uglavnom organske tvari):
 - sredstva za tečenje,
 - plastifikatori,
 - očvršćivači.
- pomoćna sredstva za sinteriranje (anorganske tvari – npr. MgO).

Tijek proizvodnje keramičkih materijala prikazan je u tablici 2.1.

Tablica 2.1. Tijek proizvodnje keramičkih materijala [19].



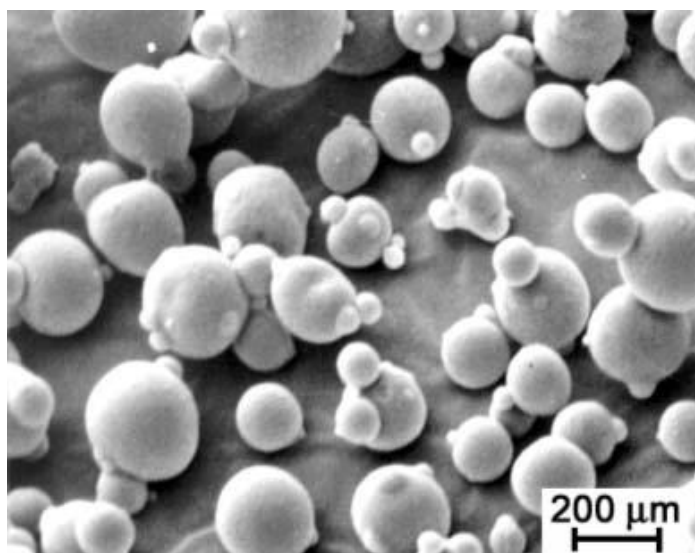
* - po specifičnim zahtjevima kupaca

2.4.2. Priprava mase za oblikovanje

Prva faza u proizvodnji keramičkih materijala je priprema mase za oblikovanje. Pri proizvodnji keramike može se koristiti već pripremljena masa za oblikovanje ili se masa priprema iz sirovine i aditiva.

I u jednom i u drugom slučaju ovisno o daljnjem postupku oblikovanja masa može biti pripremljena u sljedećim oblicima:

- u obliku suspenzije za lijevanje,
- u obliku praha za prešanje (slika 2.6),
- u obliku keramičkog tijesta za ekstrudiranje.



Slika 2.6. Granule Al_2O_3 za prešanje [19].

2.4.3. Oblikovanje

Oblikovanjem se postiže zgušnjavanje mase čime se dobiva dovoljna čvrstoća i oblik koji omogućuju daljnju obradu (slika 2.7). Pri postupcima oblikovanja važno je da se dobiju sirovci koji imaju jednaku gustoću i teksturu po cijelom presjeku. Ako bi prilikom oblikovanja dobili sirovce koji imaju različitu gustoću, postupkom pečenja (sinteriranja) pojaviti će se zaostala naprezanje i doći će do deformacije [19]. Izbor postupka oblikovanja ovisi o geometriji i veličini proizvoda, kao i o zahtjevima koji se pred njega postavljaju.



Slika 2.7. Zgušnjavanje mase oblikovanjem za daljnju obradu (sinteriranje [21]).

Postupci oblikovanja keramike mogu se podijeliti u nekoliko osnovnih skupina prema udjelu vode (tablica 2.2):

- prešanje (mokro i vlažno) – ugušćivanje oblikovane mase praha (granula), vlažnost 0-15%,
- plastično oblikovanje (ekstrudiranje i injekcijsko prešanje), vlažnost 15–25 %,
- lijevanje (suspenzijsko lijevanje, tlačno lijevanje i lijevanje folija), vlažnost > 25 %.

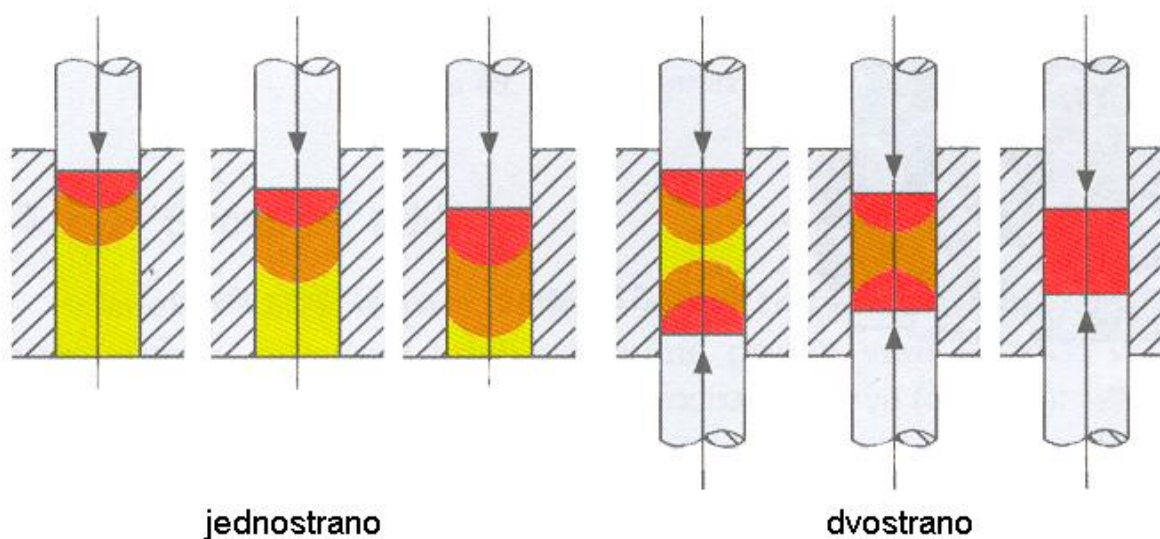
Tablica 2.2. Dobre i loše strane uobičajenih postupaka oblikovanja [19].

Postupci oblikovanja	Dobre strane	Loše strane
Suspenzijsko lijevanje	<ul style="list-style-type: none"> ▪ kompleksni dijelovi (tankostijeni, nesimetrični) ▪ nizak trošak materijala 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ komplicirana reologija ▪ hrapave površine ▪ problematično stvaranje oblika ▪ ograničena tolerancija oblika ▪ široka tolerancija mjera
Tlačno lijevanje (u usporedbi sa suspenzijskim lijevanjem)	<ul style="list-style-type: none"> ▪ brzo stvaranje komada ▪ mali gubitci uslijed sušenja ▪ dobra dimenzijska stabilnost ▪ nema povratnog sušenja ▪ ne zahtijeva mnogo mjesta 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ skupi alati ▪ potrebne velike serije ▪ problematične organske otopine
Lijevanje folija	<ul style="list-style-type: none"> ▪ kontinuirana proizvodnja ▪ tanki slojevi ▪ dobra dimenzijska stabilnost ▪ velik proizvodni kapacitet 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ ograničena geometrija dijelova ▪ visoki investicijski troškovi ▪ nužno je sušenje
Injekcijsko prešanje	<ul style="list-style-type: none"> ▪ kompleksne geometrije ▪ uske tolerancije ▪ dobra ponovljivost (reproducibilnost) ▪ vrlo dobra kvaliteta površine ▪ oštre konture ▪ velik broj komada 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ visoki troškovi alata ▪ veliko trošenje alata ▪ ograničena veličina izradaka ▪ skupo uklanjanje veziva ▪ neuobičajeni gradijenti gustoće
Ekstrudiranje	<ul style="list-style-type: none"> ▪ kontinuirana proizvodnja ▪ velik proizvodni kapacitet ▪ dijelovi velikih duljina ▪ jeftina proizvodnja 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ izražene teksture ▪ nužno sušenje
Suho prešanje	<ul style="list-style-type: none"> ▪ automatizirani procesi ▪ dobra ponovljivost ▪ dobra dimenzijska stabilnost ▪ ograničeno sušenje ▪ jeftina izrada velikog broja komada 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ ograničenja geometrije dijelova ▪ mogući gradijenti gustoće ▪ skupi alati za oblikovanje ▪ skupa priprema praha
Mokro/vlažno prešanje (u usporedbi sa suhim prešanjem)	<ul style="list-style-type: none"> ▪ dijelovi kompliciranih geometrija ▪ ravnomjerna raspodjela gustoće 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ nužno sušenje ▪ slabo zgušnjavanje ▪ veće tolerancije

2.4.3.1. Prešanje

Suho prešanje

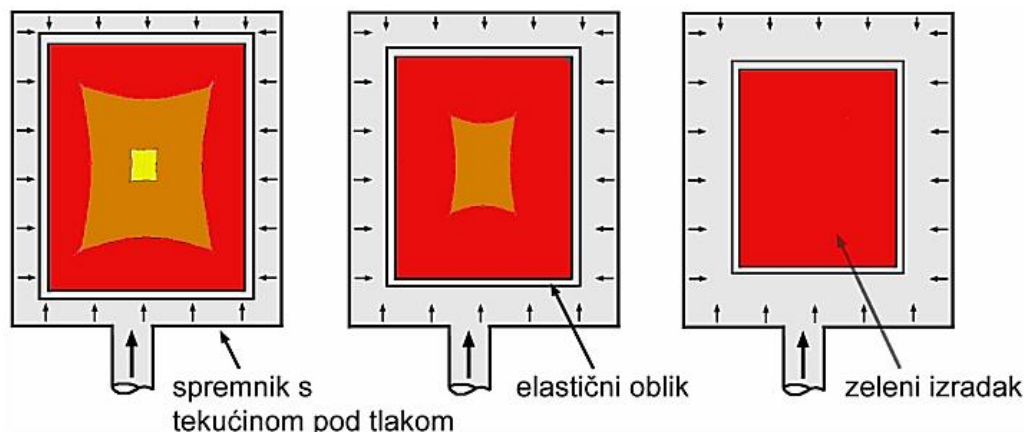
Suho prešanje koristi se uglavnom za izradu velikih oblika točno određenih dimenzija. Pri suhom prešanju sipljiv prah se zgušnjava u čeličnom kalupu koji ima oblik izratka. Slika 2.8 prikazuje jednostrani i dvostrani postupak suhog prešanja. Dvostruko prešanje je povoljnije, jer je područje zgušnjavanja jednoliko raspoređeno, kako se to može vidjeti na slici (siva područja).



Slika 2.8. Suho prešanje [19].

Izostatičko prešanje

Izostatičko prešanje, (slika 2.9), koristi se za dobivanje sirovaca jednostavnijih oblika koji su pogodni za daljnju preradu u sirovom stanju. Ovo oblikovanje koristi se za izradu raznih prototipova i maloserijskih proizvoda.



Slika 2.9. Izostatičko prešanje s područjima različitog zgušnjavanja [19].

Izradu određenih proizvoda moguće je potpuno automatizirati (svječice, kugle za mljevenje, manji klipovi, sapnice za zavarivanje).

Mokro / vlažno prešanje

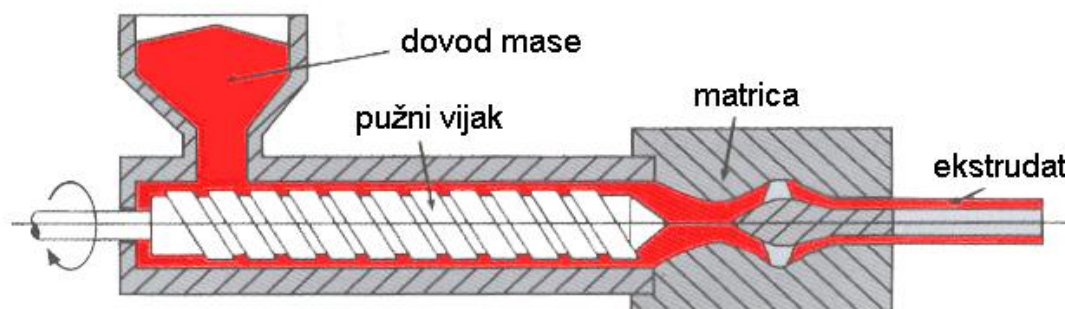
Mase sa vlažnošću od 10 % do 15 % pod utjecajem jednoosnih tlačnih opterećenja postaju tekuće i postižu ravnomjerno zgušnjavanje. Stupanj zgušnjavanja tih masa je s druge strane ograničen jer mogu podnijeti ograničena tlačna opterećenja. Njihov stupanj zgušnjavanja je manji nego u slučaju suhog prešanja. I ovdje se prije sinteriranja prešani dijelovi moraju sušiti.

Ovaj postupak prešanja koristi se pri izradi izradaka složenijeg oblika, npr. s navojima, utorima, bočnim rupama i slično.

2.4.3.2. Plastično oblikovanje

Ekstrudiranje

Kod ekstrudiranja homogena masa se preša kroz odgovarajuće kalupe (matrice). Slika 2.10 prikazuje postupak ekstrudiranja. Ovim postupkom mogu se posebno dobro proizvoditi razne osovine i cijevi.



Slika 2.10. Ekstrudiranje [19].

Injekcijsko prešanje

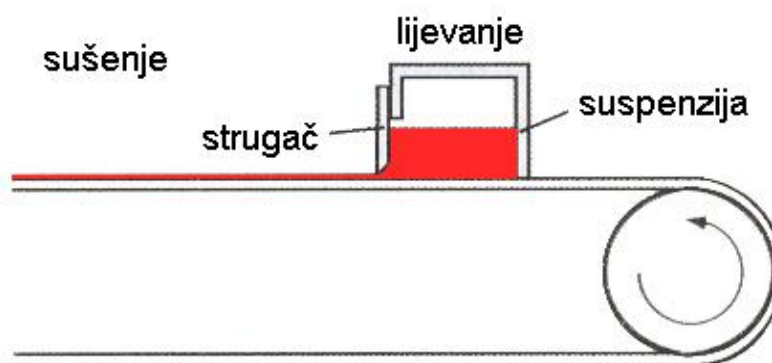
Prikladno je za masovnu izradu složenijih dijelova.

Lijevanje suspenzije

Pri lijevanju suspenzije keramička masa ulijeva se u gipsane kalupe. Metoda je jednostavna i koristi se za proizvodnju složenih dijelova i prototipova.

Lijevanje folija

Slika 2.11 shematski prikazuje postupak lijevanja tankih folija sa najvažnijim sastavnim dijelovima.



Slika 2.11. Lijevanje tankih folija [19].

Keramičke suspenzije s različitim dodacima lijevaju se na čelične beskonačne trake. U smjeru suprotnom od kretanja trake struji vrući zrak koji masu suši. Na kraju trake dobiva se zelena, fleksibilna folija. Ovim postupkom mogu se proizvesti keramički dijelovi debljine 0,25 do 1,0 mm.

2.5. Općenito o sinteriranju

Nakon postupaka oblikovanja kao što su lijevanje, plastično oblikovanje i prešanje proizvedeni sirovci (zeleni izradci), osim smjese keramičkog praha i aditiva, u pravilu sadrže i vlagu, i uglavnom organska, pomoćna sredstva za tečenje, plastificiranje i vezanje, kao i druge pomoćne tvari.

Svi sastojci koji bi mogli izgorjeti ili ishlapiti pri visokim temperaturama moraju se ukloniti iz sirovaca prije sinteriranja.

Budući da oblikovana masa sadrži vodu prvi postupak je uklanjanje vode sušenjem. U oblikovanoj vlažnoj masi sve su čestice okružene vodenim filmom, a uklanjanjem vode čestice se međusobno približavaju, te dolazi do smanjivanja volumena, što se naziva skupljanje zbog sušenja.

Što je veći sadržaj vlage u sirovcu skupljanje će biti veće. Ono ovisi o vrsti sirovine, o veličini zrna i o postupku oblikovanja.

Sušenje se mora provoditi polagano i prilagoditi se pojedinim keramičkim izradcima jer pri prebrzom sušenju može doći do deformacije ili pojava pukotina.

Iza sušenja slijedi uklanjanje preostalih sredstava za plastificiranje i očvršćivanje kao i ostalih organskih aditiva. To se obavlja uz određeno vrijeme, temperaturu, tlak i atmosferu.

Neki keramički materijali prije sinteriranja se podvrgavaju procesu prožarivanja (pretpečenja). Prožarivanje se obavlja uz malu brzinu skupljanja čime se povećava čvrstoća. Uzorci dobiveni nakon prožarivanja imaju bolja mehanička svojstva od sirovca, a lošija od sinteriranog materijala što omogućuje lakšu strojnu obradu.

Keramička veza, a time i veća čvrstoća, postiže se tek pečenjem pri visokim temperaturama (sinteriranjem) budući da u sirovom izratku postoje slabe veze između čestica. Sinteriranje je spajanje čestica pri visokoj temperaturi (slika 2.12) pri čemu se smanjuje poroznost i volumen keramičkih materijala (tzv. skupljanje zbog pečenja). Ono može biti vrlo različito za pojedine keramičke materijale (tablica 2.3). Uslijed toga procesom sinteriranja povećava se gustoća, čvrstoća i tvrdoća keramičkih materijala.

Tablica 2.3. Skupljanje nekih keramičkih materijala [19].

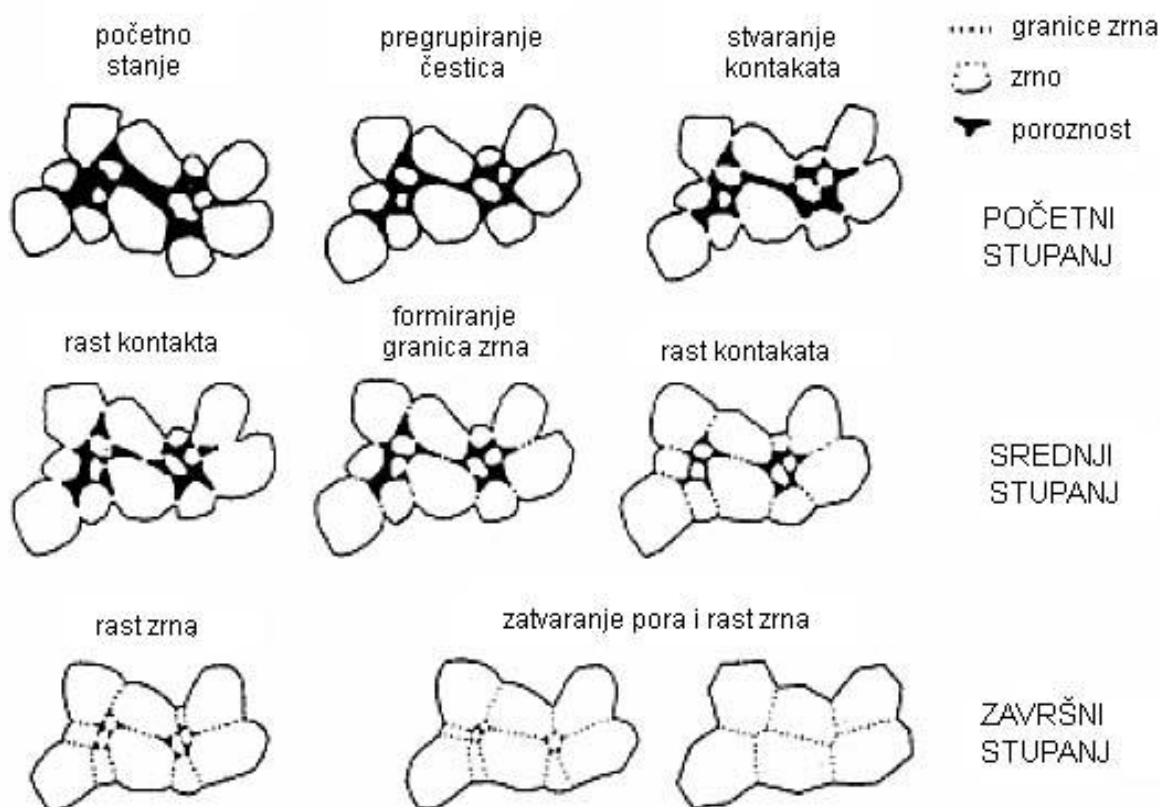
Materijal	Skupljanje, S
SISIC / RSIC*	~ 0%
SSIC**	18 – 20%
Porozni kordijerit	~ 3%
Porculan od glinice	~ 13 – 16%
Al_2O_3	Cca. 18%
ZrO_2	~ 25%

* SISIC – reakcijski povezan silicijev karbid s infiltriranim silicijem

* RSIC – rekristalizirani silicijev karbid

** SSIC – silicijev karbid sinteriran bez tlaka

Sinteriranje se definira kao proces spontanog zgušnjavanja poroznog tijela pri visokim temperaturama pri kojima se smanjuje poroznost isprešanog praha uz istovremeno skupljanje otpreska i povećanje njegove mehaničke čvrstoće tijekom zagrijavanja.



Slika 2.12. Rast zrna tijekom procesa sinteriranja [19].

Sinteriranje se provodi na visokim temperaturama (tablica 2.4) određeno vrijeme u plinskoj ili električnoj peći uz postepeno grijanje i hlađenje u odgovarajućoj atmosferi.

Tablica 2.4. Tipične temperature sinteriranja keramičkih materijala [19].

Keramika	Temperatura sinteriranja, [°C]
Kvarcni porculan	oko 1300
Steatit	oko 1350
Kordijerit	1350 – 1400
Al_2O_3	1600 – 1800
RSIC	2300 – 2500
SSIC	oko 1900
Si_3N_4	oko 1700

Temperature sinteriranja su oko $2/3 T_t$, tako da je izradak još u krutom stanju dok dolazi do difuzije atoma. U nekim stadijima sinteriranja može se javiti i talina. Veza među česticama ostvaruje se stvaranjem "vrata" na mjestu kontakta između čestica (slika 2.13).



Slika 2.13. Stvaranje "vrata" na mjestu kontakta između čestica [22].

2.5.1. Sinteriranje i mikrostruktura

Mikrostruktura ima zapaženu ulogu u određivanju svojstava. U tablici 2.5 je prikazana međusobna ovisnost svojstava o mikrostrukтури, odnosno, kakvu je mikrostrukturu potrebno postići ne bi li se postigla tražena svojstva.

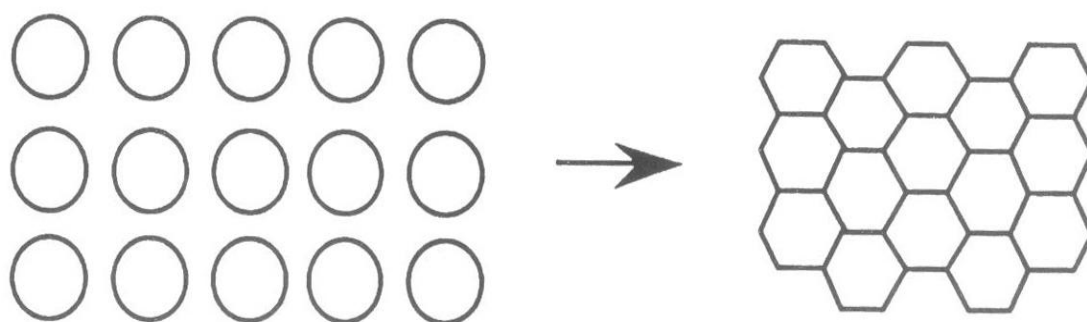
Tablica 2.5. Željena mikrostruktura obzirom na tražena svojstva [23].

Svojstvo	Željena mikrostruktura
Visoka čvrstoća	Mala veličina zrna, ravnomjerna mikrostruktura, bez napuklina
Visoka žilavost	DUPLEX mikrostruktura s velikim omjerom najvećeg i najmanjeg promjera određenog zrna
Velika otpornost na puzanje	Velika zrna i izostanak amorfne (nekristalne) faze na granicama zrna
Prozirnost (transparentnost)	Mikrostruktura bez pora sa zrnima koja su ili puno manja ili puno veća od valne duljine svjetlosti koja se odašilje
Mali dielektrični gubitak (izolator)	Mala, ravnomjerna zrna
Dobar promjenjivi otpornik	Kontrola sastava granica zrna
Katalizator	Vrlo velika površina

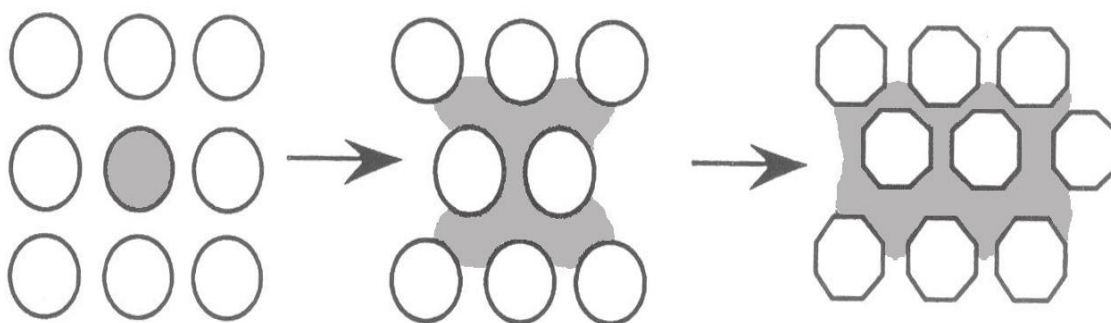
Za razliku od metala i polimera koji se uglavnom tale, lijevaju, obrađuju odvajanjem čestica ili kuju u konačni oblik, proizvodnja keramike zahtijeva drugačiji pristup zbog svoje sklonosti puknućima i lomljenju. Samo se stakla i nekoliko keramika proizvodi taljenjem jer su temperature taljenja previsoke. Polazište u proizvodnji keramike su uglavnom fini prahovi koji se melju, miješaju i stavljaju u kalupe željenog oblika, te se zatim uz pomoć raznolikih postupaka i naknadnom toplinskom obradom ili prožarivanjem prevode u čvrsti oblik. Unatoč činjenici da pojedinih oko oblikovanja zelenih izradaka (ne prožarenih sirovaca) mogu imati veliki utjecaj na konačnu mikrostrukturu, u ovom dijelu neće biti naglašeni. Nakon oblikovanja dijelovi se prožaruju te sinteriraju.

Sinteriranje je postupak prilikom kojeg se uslijed zagrijavanja nabijeni prah transformira u čvrsto, gusto keramičko tijelo. Sinteriranje je složena pojava prilikom koje se istovremeno odvija nekoliko procesa. Mnogi članci u literaturi o keramici posvećeni su razumijevanju i modeliranju postupka sinteriranja, ali nijedan nema odgovor kako postići teoretsku gustoću pri najnižoj mogućoj temperaturi. Glavna prepreka koja stoji na tom putu leži u činjenici da je pokretačka sila za sinteriranje prilično mala u usporedbi s pokretačkom silom kod kemijskih reakcija gdje je ta sila veća za oko tisuću puta. Potpunu gustoću je teško postići ukoliko se ne obrati velika pažnja tijekom sinteriranja.

Sinteriranje se može odvijati uz ili bez pojave tekuće faze. Ukoliko se sinteriranje odvija bez pojave tekuće faze onda se ono naziva sinteriranje u krutoj fazi (slika 2.14), a ukoliko se prilikom sinteriranja pojavi tekuća faza onda se ono naziva sinteriranje u tekućoj fazi (slika 2.15).



Slika 2.14. Sinteriranje u krutoj fazi [23]



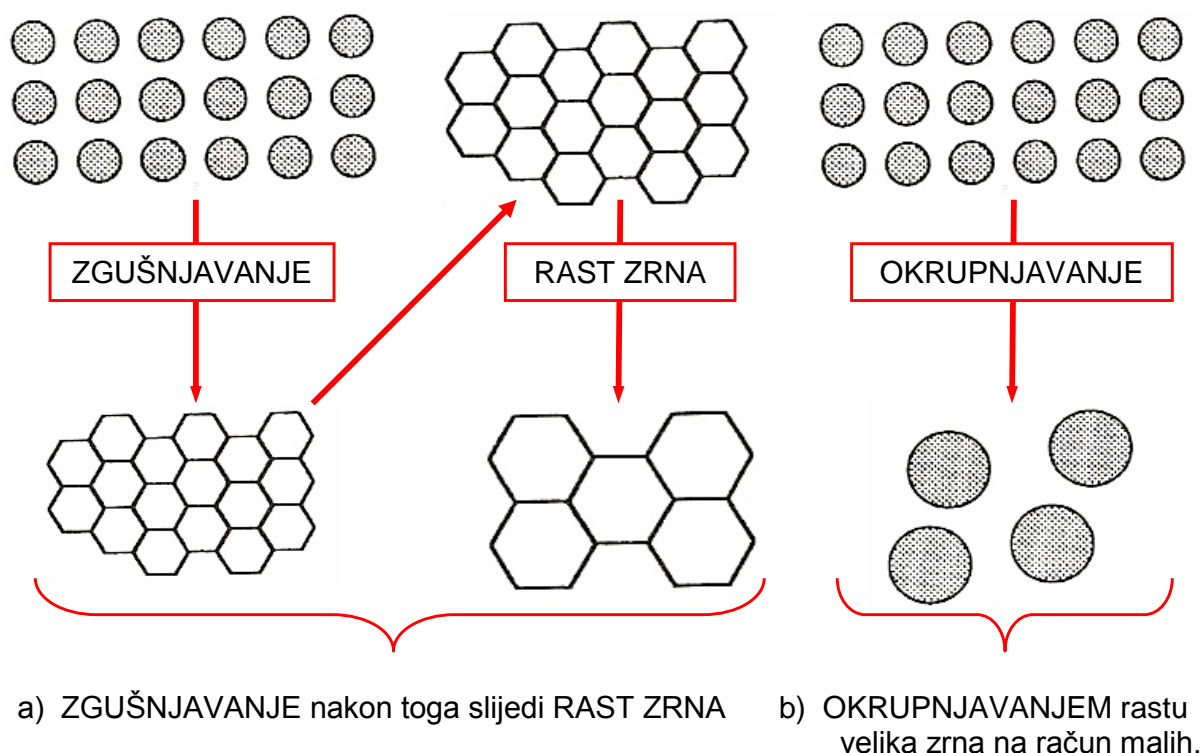
Slika 2.15. Sinteriranje u tekućoj fazi [23]

2.5.2. Sinteriranje u krutoj fazi

Pokretačka sila tijekom suhog sinteriranja je redukcija površinske energije. Smanjenje površinske energije može se postići na dva načina [23]:

- redukcijom na ukupnoj površini porastom prosječne veličine zrna, što vodi procesu OKRUPNJAVANJA
- i/ili uklanjanjem sučelja kruto/plinovito i stvaranjem granica zrna iza čega slijedi rast zrna što vodi procesu ZGUŠNJAVANJA (slika 2.16).

Obično su oba mehanizma u kompeticiji. Ako je proces zgušnjavanja dominantniji, pore će postajati manje i s vremenom će nestati i rezultat će kompaktnim skupljanjem. Ako je proces okrupnjavanja brži, s vremenom će i pore i zrna postati veće (slika 2.16).



Slika 2.16. Shematski prikaz dva moguća načina kojima čestice uslijed sinteriranja mogu sniziti svoju energiju: a) zgušnjavanje, b) okrupnjavanje [23].

Da bi se razumjela zbivanja tijekom procesa sinteriranja potrebno je mjeriti skupljanje, veličinu zrna i pora u ovisnosti o varijablama sinteriranja (kao što su:

vrijeme, temperatura i početna veličina čestica). Ako je skupljanje oblikovanog uzorka jednoliko, gustoća će mu rasti s vremenom.

Najbolji način određivanja skupljanja (zgušnjavanja) je mjerenje gustoće sinteriranog uzorka (najčešće se prikazuje kao postotak teoretske gustoće) u ovisnosti o vremenu sinteriranja ili mjerenjem promjene dimenzije.

Mjerenje dimenzije se najčešće provode dilatometrom. Duljina oblikovanog uzorka mjeri se ovisno o vremenu pri određenoj temperaturi.

Nedostaci tehničke keramike općenito su:

- mala žilavost – visoka krhkost,
- niska otpornost toplinskom umoru (šoku),
- niska vlačna čvrstoća,
- velika rasipanja vrijednosti za svojstva,
- visoki troškovi sirovina i postupaka oblikovanja.

U odnosu na metalne materijale, tehnička keramika posjeduje sljedeća svojstva:

- viša tvrdoća, posebno na povišenim temperaturama,
- viša tlačna i savojna čvrstoća, posebno na povišenim temperaturama,
- otpornost puzanju,
- viši modul elastičnosti - krutost,
- niža toplinska i električna provodnost - bolja izolacijska svojstva,
- visoka otpornost trošenju,
- visoka kemijska postojanost prema različitim medijima,
- niska gustoća,
- niža toplinska rastezljivost,
- dugoročnija, sigurna opskrba sirovinama.

Već prema sastavu i pripravi sirovine, kao i prema načinu oblikovanja i vrsti pečenja, svojstva pojedinih proizvoda mogu se u velikoj mjeri prilagoditi predviđenoj namjeni.

2.6. Određivanje gustoće živinim porozimetrom

Obzirom na veličinu pora razlikujemo:

- mikropore, pore polumjera < 1 nm,
- mezopore, pore polumjera 1-25 nm,
- makropore, pore polumjera > 25 nm.

Najčešća metoda određivanja raspodjele veličine pora u čvrstim tvarima je porozimetrija. Uređaj za ispitivanje naziva se porozimetar. Metoda se sastoji u utiskivanju, pod sve većim tlakom, određene tvari u pore različitih veličina. Tlak potreban da bi tvar ušla u neku poru obrnuto je razmjeran polumjeru pore. Iz primijenjenog tlaka može se izračunati polumjer pora koje se pune, a iz volumena utisnute tvari volumen pora.

Obzirom na veličinu pora koje želimo odrediti, razlikujemo porozimetriju živom i porozimetriju plinom. Njihovim kombiniranjem može se dobiti cjelovita slika o raspodjeli mikro, mezo i makro pora. Kod porozimetrija živom tvar koja se utiskuje u pore je živa. Metodom se mogu odrenivati mezopore i makropore.

Mjerenje se temelji na zakonitosti da je sila koja priječi živi ulaz u poru polumjera r_p :

$$F = -2r_p \pi \gamma \cos \alpha \quad (7.5)$$

a sila koja tiska živu u pore:

$$F = \pi r_p$$

Ako se ove dvije suprotne sile izjednače dobije se jednadžba za izračunavanje volumena

pora:

$$r_p = 2 \cos \alpha \gamma / p$$

gdje je p tlak, γ napetost površine žive, α kontaktni kut močenja između žive i stijenke pore, r_p polumjer cilindričnih (valjkastih) pora.

Kontaktni kut sa živom donekle varira od materijala do materijala i kreće se od 135° do 150° . Uzimajući da je površinska napetost žive 484 mN m^{-1} te da je prosječna vrijednost kuta močenja 141° izraz se reducira na:

$$r_p = 750 / p \text{ (mm)}$$

Tlak od $0,1 \dots 200 \text{ MPa}$ omogućava određivanje pora reda veličine 7500 do $3,75 \dots \text{ nm}$. Što su pore manje potreban je veći tlak. Primjerice, iz jednadžbe proizlazi da je za punjenje pora radijusa 10^{-6} mm (1 nm) potreban tlak od 750 MPa , dok je za punjenje pora radijusa 1000 nm potreban tlak od $750\,000 \text{ Pa}$.

Budući da pore nisu potpuno cilindrične, stvarna veličina i raspodjela pora može znatno odstupati od izračunate, što se može odrediti elektronskom mikroskopijom. [7]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Priprava suspenzija

Za pripravu suspenzije korišten je Al_2O_3 praha (visoke čistoće, C90, Alcan Chemicals, Ohio). Prema deklaraciji proizvođača prosječna raspodjela veličine čestica korištenog Al_2O_3 praha je $0,9 \mu\text{m}$.

U prvom nizu eksperimenata pripravljene su tri 70%-tne Al_2O_3 suspenzije uz različiti udjel disperzanta. Kao disperzant korišten je amonij polimetakrilat, pod trgovačkim nazivom Darvan. Maseni udio Darvana (disperzanta) je izražen preko ukupne mase Al_2O_3 praha (slika 3.1). Sastav pripremljenih suspenzija uz dodatak Darvana (disperzanta) prikazan je u tablici 3.1.

U drugom nizu eksperimenata pripravljene su tri 70%-tne Al_2O_3 suspenzije koje imaju isti udjel Darvana kao i suspenzije iz prvog niza eksperimenata, razlika je samo u dodatku spinela. Sve pripravljene suspenzije iz drugom niza eksperimenata sadrže istu količinu spinela. U tablici 3.2 je prikazan sastav pripremljenih suspenzija uz dodatak Darvana kao disperzanta i spinela (MgAl_2O_4) kao pomoćnog sredstva za sinteriranje. Spinel smanjuje abnormalan rast kristalnog zrna.

Tablica 3.1. Sastav prve grupe pripremljenih suspenzija iskazan u masenim udjelima (w, %).

Suspenzija	w, %		
	Al_2O_3	H_2O	Darvan*
R1	70	30	0,2
R2	70	30	0,3
R3	70	30	0,4

* preračunato na masu Al_2O_3 praha

Tablica 3.2. Sastav druge grupe pripremljenih suspenzija sa spinelom iskazan u masenim udjelima (w, %).

Suspenzija	W, %			
	Al_2O_3	H_2O	Darvan*	Spinel*
K1	70	30	0,2	0,08
K2	70	30	0,3	0,08
K3	70	30	0,4	0,08

* preračunato na masu Al_2O_3 praha



Slika 3.1.a i 3.1.b Određivanje masenog udjela pojedinih elemenata u suspenziji.

Nakon pripreve suspenzija slijedi homogenizacija. Za miješanje, odnosno homogenizaciju Al_2O_3 suspenzija korišten je planetarni kuglični mlin (Pulverisette 6, Fritsch, Germany) sa keramičkim kuglicama (slika 3.2). Suspenzije su priređene dodavanjem deionizirane vode, Darvana i na kraju Al_2O_3 praha u planetarni kuglični mlin (gdje se nalaze 10 keramičkih Al_2O_3 kuglica). Suspenzije su homogenizirane tijekom 90 min pri 300 okr/min.



Slika 3.2.a i 3.2.b Planetarni kuglični mlin (Pulverisette 6, Fritsch, Germany).

Nakon homogenizacije mjehurići zraka uklonjeni su u eksikatoru tijekom 5 min (slika 3.3), potom u ultrazvučnoj kupelji tijekom 5 min (slika 3.4) te ponovo u eksikatoru tijekom 5 min. Svi ovi koraci provode se u cilju postizanja što homogenije suspenzije bez prisustva mjehurića zraka kako bi rezultati mjerenja gustoće bili što pouzdaniji.



Slika 3.3. Uklanjanje mjehurića zraka u eksikatoru.



Slika 3.4. Uklanjanje mjehurića zraka u ultrazvučnoj kupelji.

Nakon homogenizacije izmjerena je pH vrijednost suspenzija koja je varirala u intervalu od 8 do 9 (slika 3.5).



Slika 3.5. Mjerenje pH vrijednosti suspenzije.

3.2. Određivanje gustoće sirovca i sinteriranih uzoraka Al_2O_3 suspenzija

Nakon mjerenja pH vrijednosti Al_2O_3 suspenzija slijedi lijevanje u gipsani kalup. Za svaku suspenziju oblikovana su po dva uzorka u obliku krnjeg stožca.



Slika 3.6. Lijevanje u gipsani kalup

Uzorci u obliku krnjeg stošca korišteni su za određivanje gustoće sirovca i sinteriranih materijala. Nakon što je gips upio svu vodu, uzorci – sirovci se vade iz gipsanog kalupa i određuje se gustoća sirovaca mjerenjem njihove mase i dimenzija.

Uzorci sirovaca u obliku krnjeg stošca koji su izvađeni iz gipsanog kalupa nakon sušenja prikazani su na slici 3.7.



Slika 3.7. Uzorci u obliku krnjih stožaca.



Slika 3.8.. Pomična mjerka korištena za određivanje dimenzija uzoraka.

Za svaki od uzoraka izmjerena su po tri promjera gornje i donje baze te po tri visine nakon čega su izračunate vrijednosti \bar{R} , \bar{r} i \bar{v} koje se nalaze u Tablici 3.3. Iz dobivenih podataka izračunat je volumen prema formuli:

$$V = \frac{1}{3} \pi \cdot v \cdot (R^2 + r^2 + R \cdot r) \quad [mm^3]$$

gdje su:

V – volumen krnjeg stošca, mm^3

π - Ludolfov broj,

v – visina stošca, mm

R – promjer donje baze stošca, mm

r – promjer gornje baze stošca. mm

Tablica 3.3. Izmjerene vrijednosti dimenzija Al_2O_3 sirovaca oblikovanih postupkom lijevanja.

Uzorak	R, mm	r, mm	v, mm	\bar{R} , mm	\bar{r} , mm	\bar{v} , mm	V, mm ³
R 1	18,86	18,25	3,9	9,473	9,106	3,9	1057,017
	19,04	18,09	3,9				
	18,94	18,03	3,9				
	18,53	17,73	4,85	9,268	8,793	4,85	1242,302
	18,48	17,42	4,85				
	18,6	17,61	4,85				
R 2	19,57	18,80	6,71	9,858	9,396	6,636	1931,923
	20,01	18,79	6,5				
	19,57	18,79	6,7				
	19,5	18,5	7,2	9,75	9,225	7,015	1989,442
	19,5	18,44	6,83				
	19,5	18,59	7,015				
R 3	19,71	18,62	7,93	9,881	9,34	7,815	2267,23
	19,8	18,69	7,7				
	19,78	18,73	7,815				
	19,81	18,65	8,46	9,951	9,321	8,535	2489,668
	20,05	18,63	8,61				
	19,85	18,65	8,535				
K 1	20,74	18,74	14,1	10,363	9,331	14,215	4332,37
	20,7	18,62	14,33				
	20,74	18,63	14,21				
	20,27	18,41	12,98	10,128	9,205	13,07	3837,857
	20,3	18,51	13,16				
	20,2	18,31	13,07				
K 2	20,8	18,58	9,45	10,026	9,396	9,48	2808,522
	20,7	18,81	9,44				
	20,1	18,99	9,55				
	19,92	18,84	7,25	9,993	9,44	7,165	2124,701
	19,98	18,82	7,08				
	20,6	18,98	7,17				
K 3	19,68	18,72	6,81	9,835	9,351	6,893	1922,461
	19,75	18,68	6,93				
	19,58	18,71	6,94				
	19,91	18,8	8,64	9,976	9,398	8,723	2571,37
	20,01	18,79	8,72				
	19,94	18,8	8,81				

Nakon mjerenja mase i izračunavanja volumena, izračunata je gustoća sirovca (Tablica 3.4.) prema izrazu:

$$\rho = m/V \quad [g/cm^3]$$

gdje su: ρ – gustoća u $[g/cm^3]$,

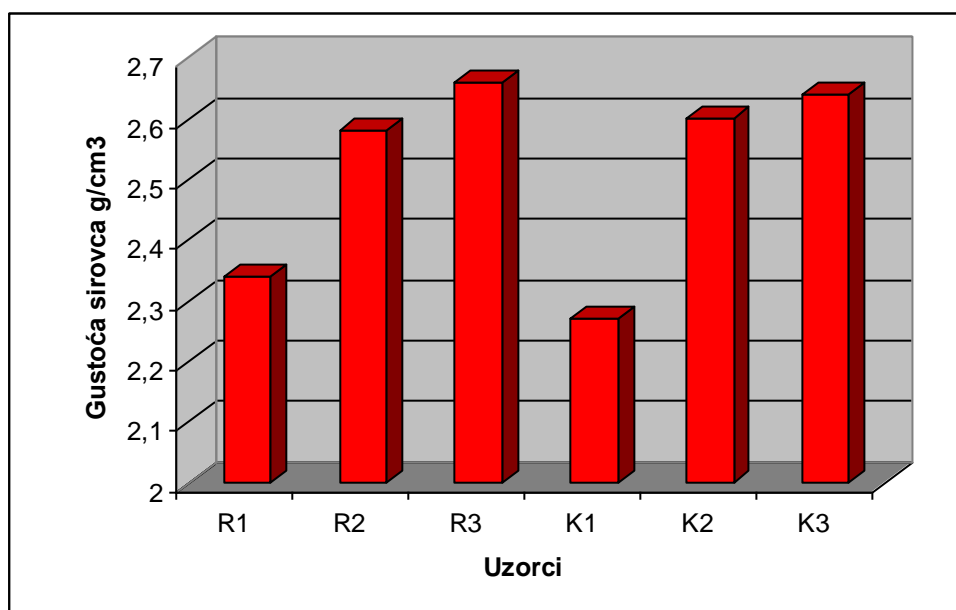
m – masa u $[g]$,

V – volumen u $[cm^3]$.

Tablica 3.4. Vrijednosti volumena, mase i gustoće Al_2O_3 sirovaca oblikovanih postupkom lijevanja.

Uzorak	Masa, m, g	Volumen uzorka, V, mm ³	Gustoća sirovca, ρ , gcm ⁻³	Prosječna gustoća sirovca, $\bar{\rho}$, gcm ⁻³
R 1	2,42353	1057,017	2,2928	2,34
	2,97702	1242,302	2,3964	
R 2	4,90558	1931,923	2,5392	2,58
	5,21288	1989,442	2,6202	
R 3	6,03144	2267,23	2,6602	2,66
	6,61525	2489,668	2,6571	
K 1	9,76451	4332,37	2,2538	2,27
	8,77242	3837,857	2,2858	
K 2	7,29775	2808,522	2,5984	2,60
	5,53218	2124,701	2,6037	
K 3	5,26974	1922,461	2,7411	2,64
	6,76968	2571,37	2,6327	

Iz navedenih podataka vidljivo je da je gustoća sirovaca od 2,27 do 2,66 g/cm³. Što se vidi i na grafičkom prikazu na Slika 3.9.

Slika 3.9. Grafički prikaz gustoće Al_2O_3 sirovaca.

3.2.1 Sinteriranje uzoraka aluminij oksidne keramike

Nakon određivanja gustoće sirovaca slijedi sinteriranje. Postupak sinteriranja proveden je na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zavodu za anorgansku kemijsku tehnologiju i nemetale, Zagreb.

Postupak sinteriranja proveden prema sljedećim parametrima:

- brzina zagrijavanja od 20 °C do 700 °C: 2 °C / min,
- izotermno držanje na temperaturi od 700 °C u trajanju od 2h,
- brzina zagrijavanja od 700 °C do 1650 °C: 5 °C / min,
- izotermno držanje na temperaturi od 1650 °C u trajanju od 3h.

Brzina hlađenja uzoraka određena je brzinom hlađenja peći u kojoj su isti sinterirani.

Nakon što su uzorci sinterirani, izmjerene su im dimenzije (visina i promjeri baza) i mase u svrhu izračunavanja njihove gustoće. Izmjerene vrijednosti dimenzija sinteriranih uzoraka prikazane su u Tablici 3.5.

Tablica 3.5. Izmjerene dimenzije uzoraka Al_2O_3 keramike oblikovane postupkom lijevanja nakon sinteriranja.

Uzorak	R, mm	r, mm	v, mm	\bar{R} , mm	\bar{r} , mm	\bar{v} , mm	V, mm ³
R 1	15,88	15,58	3,27	7,945	7,773	3,32	643,929
	15,92	15,49	3,3				
	15,87	15,57	3,39				
	16,02	15,69	4,16	8,041	7,776	4,146	814,575
	15,92	15,74	4,06				
	16,31	15,23	4,22				
R 2	17,13	16,62	5,7	8,583	8,293	5,846	1307,357
	17,2	16,58	5,92				
	17,17	16,56	5,92				
	17,04	16,46	6,02	8,518	8,248	6,276	1385,255
	17,07	16,54	6,29				
	17,00	16,49	6,52				
R 3	17,41	16,68	6,88	8,698	8,328	6,913	1573,565
	17,37	16,59	7,05				
	17,41	16,07	6,81				
	17,43	16,62	7,65	8,708	8,300	7,556	1716,354
	17,39	16,6	7,46				
	17,43	16,58	7,56				
K 1	17,36	15,56	11,66	8,621	7,775	11,97	2528,487
	17,16	15,65	12,18				
	17,21	15,44	12,07				
	17,02	15,56	10,91	8,458	7,77	11,046	2285,121
	16,79	15,58	11,04				
	16,94	15,48	11,19				
K 2	17,45	16,54	8,19	8,721	8,29	8,28	1881,425
	17,45	16,58	8,25				
	17,43	16,62	8,40				
	17,25	16,62	6,23	8,621	8,333	6,293	1420,325
	17,23	16,68	6,17				
	17,25	16,70	6,48				
K 3	17,25	16,66	5,98	8,626	8,034	6,056	1368,793
	17,27	16,67	6,13				
	17,24	16,71	6,06				
	17,5	16,63	7,64	8,721	8,353	7,666	1754,951
	17,43	16,7	7,77				
	17,4	16,79	7,59				

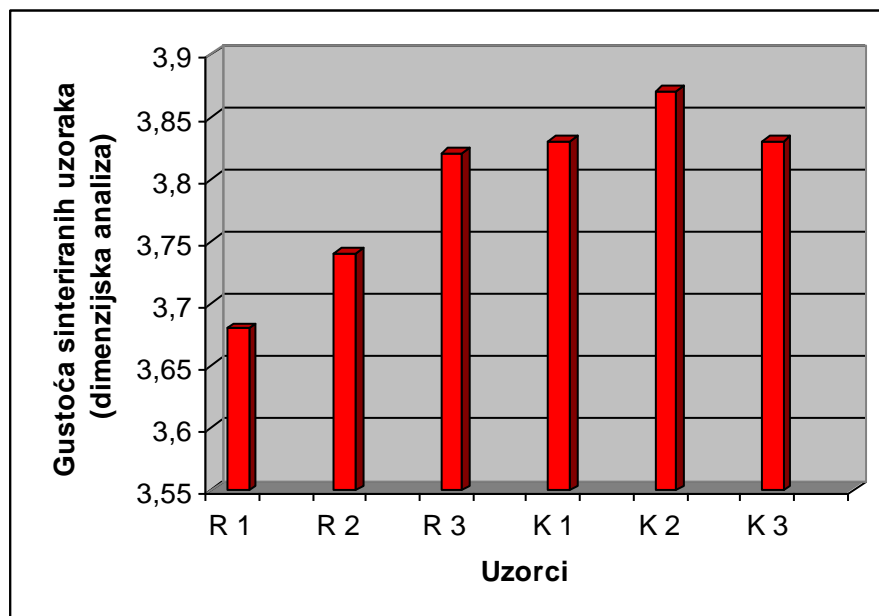
Nakon mjerenja mase i izračunavanja volumena, izračunata je gustoća sinteriranih uzoraka prema već poznatom izrazu, a dobivena rješenja nalaze se u Tablici 3.6.

Točnije vrijednosti gustoće dobile bi se mjerenjem gustoće Arhimedovom metodom ili živinim porozimetrom.

Tablica 3.6. Vrijednosti volumena, mase i gustoće sinteriranih uzoraka Al_2O_3 keramike oblikovane postupkom lijevanja.

Uzorak	Masa, m, g	Volumen uzorka, V, mm ³	Gustoća sirovca, ρ , gcm ⁻³	Prosječna gustoća sinteriranih uzoraka, $\bar{\rho}$ g/cm ³
R 1	2,40626	643,929	3,7368	3,68
	2,95817	814,575	3,6315	
R 2	4,87724	1307,357	3,7306	3,74
	5,18647	1385,255	3,7441	
R 3	6,00402	1573,565	3,8155	3,82
	6,57904	1716,354	3,8331	
K 1	9,71159	2528,487	3,8408	3,83
	8,71947	2285,121	3,8157	
K 2	7,26091	1881,425	3,8692	3,87
	5,49868	1420,325	3,8714	
K 3	5,23608	1368,793	3,8253	3,83
	6,73271	1754,951	3,8364	

Usporedbom izmjerenih vrijednosti promjera baza i visina sirovaca (Tablica 3.3) i sinteriranih uzoraka aluminijske oksidne keramike (Tablica 3.5) može se uočiti da su se vrijednosti promjera i visine uzoraka aluminijske oksidne keramike nakon sinteriranja smanjile, tj. uzorci su se skupili. Tijekom procesa sinteriranja porozno tijelo (sirovac) se spontano zgušnjava, smanjuje se poroznost praha uz istovremeno skupljanje i povećanje gustoće, čvrstoće i tvrdoće keramičkog materijala. Slika 3.11. prikazuje grafički prikaz izmjerene gustoće (mjerenjem mase i dimenzija) sinteriranih uzoraka Al_2O_3 keramike.



Slika 3.10. Grafički prikaz izmjerene gustoće (mjerenjem mase i dimenzija) sinteriranih uzoraka Al_2O_3 keramike.

Teorijska gustoća aluminij oksidne keramike (ρ_t) iznosi $3,986 \text{ g/cm}^3$. Iz podataka je vidljivo da je najmanja postignuta gustoća 92,3% teorijske gustoće keramike za uzorak oznake R1 koji je dobiven lijevanjem 70 %-tne suspenzije koja sadrži 0,2 % Darvana. Najveća vrijednost izmjerene gustoće je 97,1% teorijske gustoće keramike za uzorak oznake K2 koji je dobiven lijevanjem 70 %-tne suspenzije koja sadrži 0,3 % Darvana i 0,08 % spinela.

Sinteriranim uzorcima određena je gustoća i živinim porozimetrom (slika 3.11.). Dobiveni rezultati izmjerenih vrijednosti gustoće sinteriranih uzoraka Al_2O_3 keramike pomoću živinog porozimetra prikazani u tablici 3.7.



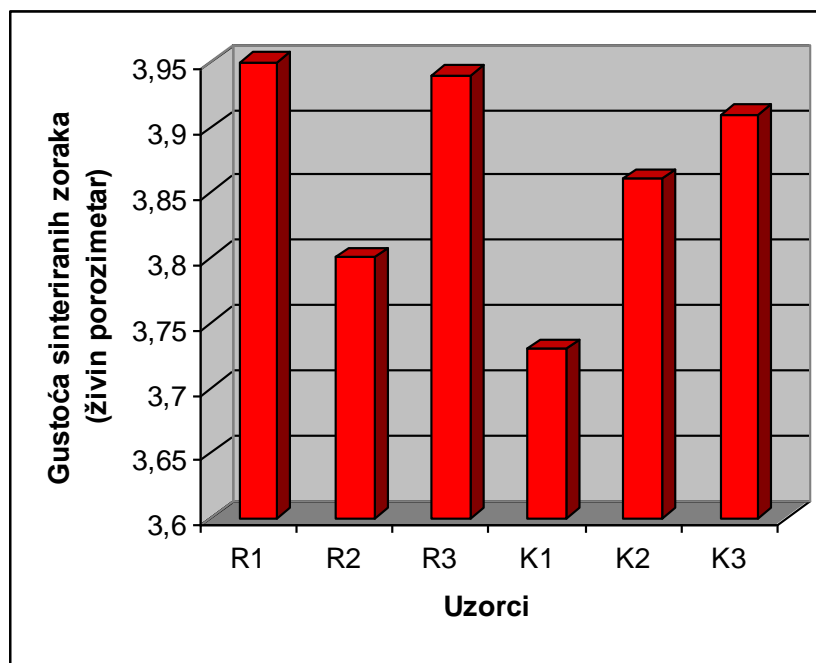
Slika 3.11. Porozimetar Carlo Erba 2000WS

Mjerenja gustoće sinteriranih uzoraka Al_2O_3 je obavljeno na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije na porozimetru marke Carlo Erba Instruments Porosimeter 2000WS, a dobiveni podaci su prikazani u Tablici 3.7.

Tablica 3.7. Rezultati dobiveni živinim porozimetrom.

Uzorak	Specifična površina, m^2/g	Prosječni promjer pora, μm	Gustoća uzorka, g/cm^3
R1	1,36	$1,4005 \cdot 10^{-2}$	3,95
R2	2,74	$1,0459 \cdot 10^{-2}$	3,8
R3	8,09	$9,5993 \cdot 10^{-3}$	3,94
K1	2,39	$1,2922 \cdot 10^{-2}$	3,73
K2	1,71	$9,0891 \cdot 10^{-3}$	3,86
K3	1,1	$1,6018 \cdot 10^{-2}$	3,91

Na slici 3.12. je grafički prikaz gustoće sinteriranih uzoraka Al_2O_3 keramike izmjerene živinim porozimetrom.



Slika 3.12. Grafički prikaz gustoće sinteriranih uzoraka Al_2O_3 keramike izmjerene živinim porozimetrom.

U Tablici 3.8. dana je usporedba vrijednosti gustoće sinteriranih uzoraka Al_2O_3 keramike dobivenih mjerenjem njihove mase i dimenzija, te vrijednosti gustoće mjerene živinim porozimetrom.

Tablica 3.8. Usporedba vrijednosti gustoće sinteriranih uzoraka Al_2O_3 keramike dobivenih mjerenjem njihove mase i dimenzija, te vrijednosti gustoće dobivene mjerenjem živinim porozimetrom.

Uzorak	Gustoća dobivena dimenzijskom analizom, g/cm^3	Gustoća dobivena živinim porozimetrom, g/cm^3
R1	3,68	3,95
R2	3,74	3,8
R3	3,82	3,94
K1	3,83	3,73
K2	3,87	3,86
K3	3,83	3,91

Najveće odstupanje imamo na uzorku R1 s 0,2 Darvana, dok je najmanje na uzorku K2 odnosno gotovo ga i nema.

Podaci izmjerenih dimenzija uzoraka sirovaca i sinteriranih uzoraka su korišteni za određivanje:

- skupljanja uzoraka po promjeru donje baze, $S(R)$, %:

$$S(R) = \left(\frac{R(\text{sirovca})}{R(\text{sinterirani})} - 1 \right) \cdot 100$$

- skupljanje uzorka po promjeru gornje baze, $S(r)$, %:

$$S(r) = \left(\frac{r(\text{sirovca})}{r(\text{sinterirani})} - 1 \right) \cdot 100$$

- skupljanje uzorka po visini, $S(v)$, %:

$$S(v) = \left(\frac{v(\text{sirovca})}{v(\text{sinterirani})} - 1 \right) \cdot 100$$

Iz razlike mase uzoraka prije i poslije sinteriranja određen je gubitak mase (Δm , %) tijekom sinteriranja:

$$\Delta m = \left(1 - \frac{m(\text{sinterirani})}{m(\text{sirovca})} \right) \cdot 100$$

Razlike u skupljanju po promjerima baza nalaze se u tablicama 3.9 i 3.10.

Tablica 3.9. Skupljanje uzoraka uslijed sinteriranja po promjeru gornje baze.

Uzorak	Promjer gornje baze \bar{R}_1 prije sinteriranja, mm	Promjer gornje baze \bar{R}_2 nakon sinteriranja, mm	Promjena promjera gornje baze, %
R1	9,473	7,945	16,1
	9,268	8,041	13,2
R2	9,858	8,583	12,9
	9,75	8,518	12,6
R3	9,881	8,698	11,9
	9,951	8,708	12,9
K1	10,363	8,621	16,8
	10,128	8,458	16,5
K2	10,026	8,721	13,0
	9,993	8,621	13,7
K3	9,835	8,626	12,3
	9,976	8,721	12,6

Najveće skupljanje uzoraka po promjeru gornje baze krnjeg stošca pojavilo se kod uzorka K1 (oko 16%), a najmanje kod uzorka R3 (oko 12%).

Skupljanje uzorka po visini krnjeg stošca prikazano je u Tablici 3.10.

Tablica 3.10. Skupljanje uzoraka uslijed sinteriranja po promjeru donje baze.

Uzorak	Promjer donje baze \bar{r}_1 prije sinteriranja, mm	Promjer donje baze \bar{r}_2 nakon sinteriranja, mm	Promjena promjera donje baze, %
R1	9,106	7,773	14,6
	8,793	7,776	11,6
R2	9,396	8,293	11,7
	9,225	8,248	10,6
R3	9,34	8,328	10,8
	9,321	8,300	10,9
K1	9,331	7,775	16,7
	9,205	7,77	15,6
K2	9,396	8,29	11,8
	9,44	8,333	11,7
K3	9,351	8,034	14,1
	9,398	8,353	11,1

Najveće skupljanje uzoraka po promjeru donje baze krnjeg stošca pojavilo se kod uzorka K1 (oko 16%), a najmanje kod uzorka R3 (oko 10%).

U Tablici 3.11. nalaze se rezultati skupljanja uzoraka uslijed sinteriranja po visini.

Tablica 3.11. Skupljanje uzoraka uslijed sinteriranja po visini krnjeg stošca.

Uzorak	Visina \bar{v}_1 prije sinteriranja, mm	Visina \bar{v}_2 nakon sinteriranja, mm	Promjena visine, %
R1	3,9	3,32	14,9
	4,85	4,146	14,5
R2	6,636	5,846	11,9
	7,015	6,276	10,5
R3	7,815	6,913	11,5
	8,535	7,556	11,5
K1	14,215	11,97	15,8
	13,07	11,046	15,5
K2	9,48	8,28	12,7
	7,165	6,293	12,2
K3	6,893	6,056	12,1
	8,723	7,666	12,1

Najveće vrijednosti skupljanja po visini zapažene su kod uzorka K1 (oko 15%), a najmanje kod uzorka R2 (oko 11%).

Tijekom procesa sinteriranja razgrađuju se organski aditivi, u ovom slučaju to je disperzant Darvan. Razgradnja organskih dodataka kao i uklanjanje vlage iz sirovaca tijekom sinteriranja očituje se u gubitku mase uzoraka. Gubici mase uzoraka tijekom procesa sinteriranja prikazani su u tablici 3.12..

Tablica 3.12. Gubitak mase uzoraka Al_2O_3 keramike oblikovanih postupkom lijevanja.

Uzorak	Masa sirovca, m_1 / g	Masa sinteriranog uzorka, m_2 / g	Δm , g	Δm , %
R1	2,42353	2,40626	0,01727	0,71
	2,97702	2,95817	0,01885	0,63
R2	4,90558	4,87724	0,02834	0,58
	5,21288	5,18647	0,02641	0,51
R3	6,03144	6,00402	0,02742	0,45
	6,61525	6,57904	0,03621	0,55
K1	9,76451	9,71159	0,05292	0,54
	8,77242	8,71947	0,05295	0,60
K2	7,29775	7,26091	0,03684	0,54
	5,53218	5,49868	0,0335	0,60
K3	5,26974	5,23608	0,03366	0,64
	6,76968	6,73271	0,03697	0,55

Izrazi korišteni u računu:

$$\Delta m = m_1 - m_2 \text{ [g]}$$

gdje su : m_1 – masa sirovca,

$$\Delta m = (m_1 - m_2) / m_1 \text{ [%]}$$

m_2 – masa sinteriranog uzorka.

Iz dobivenih rezultata prikazanih u tablici 14 može se uočiti da je gubitak masa sirovaca tijekom procesa sinteriranja od 0,45% - 0,71%.

4. ZAKLJUČAK

Uzorci Al_2O_3 keramike su oblikovani postupkom lijevanja 70%-tnih Al_2O_3 suspenzija u gipsani kalup. Suspenzijama je variran udio disperzanta (Darvana) i pomoćnog sredstva za sinteriranje (spinel). Priređene su tri suspenzije koje su sadržavale različitu količinu Darvana (0,2%, 0,3% i 0,4%) i tri suspenzije koje su sadržavale različitu količinu Darvana (0,2%, 0,3% i 0,4%) i po 0,08 % spinela.

Gustoća uzoraka sirovaca (mjenjem njihove mase i dimenzija) oblikovanih postupkom lijevanja u gipsani kalup je u intervalu od $2,27 \text{ g/cm}^3$ do $2,66 \text{ g/cm}^3$. Najveću gustoću sirovca ima uzorak oblikovan iz suspenzije koja sadrži 0,2% Darvana i 0,4% spinela. Spinel ne utječe značajno na gustoću sirovaca. Porastom udjela Darvana raste gustoća sirovaca.

Izmjerena gustoća sinteriranih uzoraka Al_2O_3 keramike (mjenjem njihove mase i dimenzija) je u intervalu od $3,68 \text{ g/cm}^3$ do $3,87 \text{ g/cm}^3$ što iznosi od 92,3% – 97,1% teorijske gustoće aluminijske oksidne keramike ($3,986 \text{ g/cm}^3$). Izmjerena gustoća sinteriranih uzoraka Al_2O_3 keramike živinim porozimetrom kreće se u intervalu od $3,73 \text{ g/cm}^3$ do $3,95 \text{ g/cm}^3$ što iznosi od 93,5% – 99,1% teorijske gustoće aluminijske oksidne keramike. Utjecaj aditiva se različito očituje kod pojedinih skupina uzoraka. Kod skupine uzoraka oznake R (bez dodatka spinela) s porastom udjela Darvana raste i gustoća sinteriranih uzoraka. Kod skupine uzoraka oznake K (dodatak Darvana i spinela) gustoća je ujednačena uz beznačajna odstupanja.

Skupljanje kao posljedica sinteriranja je prisutno po visini i promjeru baza uzoraka. Skupljanje uzoraka po bazi kreće se u rasponu od 10,8% do 16,8% sa najvećim skupljanjem za uzorak oznake K1, a najmanjim za uzorak oznake R3. Skupljanje uzorka po visini kreće se u rasponu od 10,5% do 15,8% sa najvećim skupljanjem za uzorak oznake K1, a najmanjim za uzorak oznake R2.

5. POPIS LITERATURE

- [1] Chang, J. C., Velamakanni, B. V., Lange, F. F., Pearson, D. S.: *J. Am. Ceram. Soc.*, 74, 2201-2247 (1991).
- [2] Bergstrom, L., Schilling, C. H., Aksay, I. A.: *J. Am. Ceram. Soc.*, 75, 3305-3314 (1992).
- [3] McCauley, R. A., Rheology, In *Ceramic Monographs - Hand-book of Ceramics*, Verlag Schmid GmbH, Freiburg, 1-7 (1983).
- [4] Horn, R. G., Surface forces and their action in ceramic materials, *J. Am. Ceram. Soc.*, 73(5), 1117-1135, (1990).
- [5] Sheppard, L. M., The changing demand for ceramic additives, *Cer. Bull.*, 69(5), 802-806 (1990).
- [6] Moreno, R., The role of slip additives in tape-casting technology: part I - solvents and dispersants, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 71(10), 1521-1531 (1992).
- [7] McHale, A. E. Processing additives, In *Engineered Materials Hand-book*, Vol. 4, Ceramics and Glasses, American Technical Publishers, Herts, 115-121, (1991).
- [8] Brinker, C. and Scherer, G., *Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, (1990).
- [9] Pugh, R. J. and Bergstrom, L., *Surface and Colloid Chemistry in Advanced Ceramic Processing*, Surfactant Science Series, Marcell Dekker, New York, (1994).
- [10] Alston, E.: *Trans. Br. Ceram. Soc.*, 74, 279-308 (1975).
- [11] Cesarano III, J., Aksay, I. A., Bleier, A.: *J. Am. Ceram. Soc.*, 71, 250-273 (1988).
- [12] Foissy, A., Attar, A. E., Lamarche, J.M.: *J. Colloid Interface Sci.*, 96, 275-286 (1983).
- [13] Guo, L., Zhang, Y., Uchida, N., Uematsu, K.: *J. Eur. Ceram. Soc.* 17, 345-351 (1997).
- [14] Pugh, R. J.: *Surface and Colloid Chemistry in Advanced Ceramics Processing*, Edited by R. J. Pugh and L. Bergstrom, Marcel Dekker, New York, 127-130 (1994).
- [15] Lange, F. F.: *J. Am. Ceram. Soc.* 72, 3-27 (1989).

- [16] Bell, S. H., Crowl, V. T.: Dispersion of Powders in Liquids, 291-305, Edited by G. D. Parfitt, Applied Science, London, (1973).
- [17] Darby, R.: Encyclopedia of Fluid Mechanics, Vol. 5, Slurry Flow Technology, Edited by N. P. Cheremisinoff, Gulf Publishing, Houston, 49-65 (1986).
- [18] Chinn, R. E.: Ceramography Preparation and Analysis of Ceramic Microstructures, ASM International, USA, (2002).
- [19] Filetin, T.; Kramer, I.: Tehnička keramika, Fakultet strojarstva i brodogradnje, (2005).
- [20] Bjerregaard, L.; Geels, K.; Ottesen, B.; Rückert, M.: Metalog Guide, Struers, (2000).
- [21] Ćurković, L.: ACI_Sisak.ppt – prezentacija o proizvodnji keramike u kompaniji Applied Ceramics, Inc.
- [22] Franz, M.: Predavanja iz kolegija "Posebni metalni materijali" – prezentacija
- [23] Barsoum, M. W.: Fundamentals of Ceramics, McGraw-Hill College Division, (1996).
- [24] Tehnička enciklopedija, JLZ, Zagreb, 75-78, (1963 – 1997).
- [25] Savić, V.: Maziva i podmazivanje, JUGOMA, 173-182, (1986).